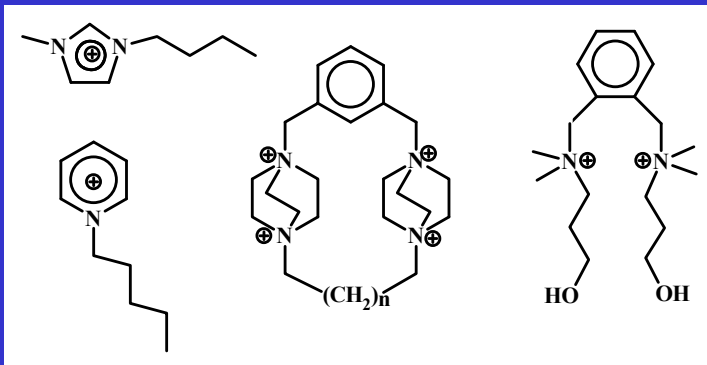


Kapaliny

Molekulové – voda, aceton, zkapalněný Ar: vdW síly, vodíkové můstky

Metalické – Hg, Ga, roztavené kovy: ionty + elektrony, elektrostatické síly

Iontové – roztavené soli, FLINAK (LiF + NaF + KF eutektikum), EtNH₃⁺NO₃⁻ (t.t. 12 °C): volně pohyblivé anionty a kationty, iontová elektrická vodivost



AlCl₄⁻, Al₂Cl₇⁻, Al₃Cl₁₀⁻,
PF₆⁻, BF₄⁻, NO₃⁻,

Děrová teorie kapalin

Pevné látky (molekulové) – těsně uspořádané mřížky, molekuly se vzájemně dotýkají, vdW poloměry

Kapaliny – stejné vzdálenosti nejbližších susedů jako v (s), nižší hustota, koordinační číslo klesá s rostoucí teplotou

Ar (s) k.č. 12

Ar (l) k.č. 10 – 11 při teplotě tání, hustota menší o 12%

Ar (l) k.č. 4 při kritické teplotě

Kapaliny – volný prostor (díry) v jinak skoro těsně uspořádané struktuře, molekuly s vysokou E_{kin} se pohybují se strukturou, molekuly s nízkou E_{kin} se účastní vdW interakcí

Maxwell-Boltzmannovo rozdělení energií

Děrová teorie kapalin

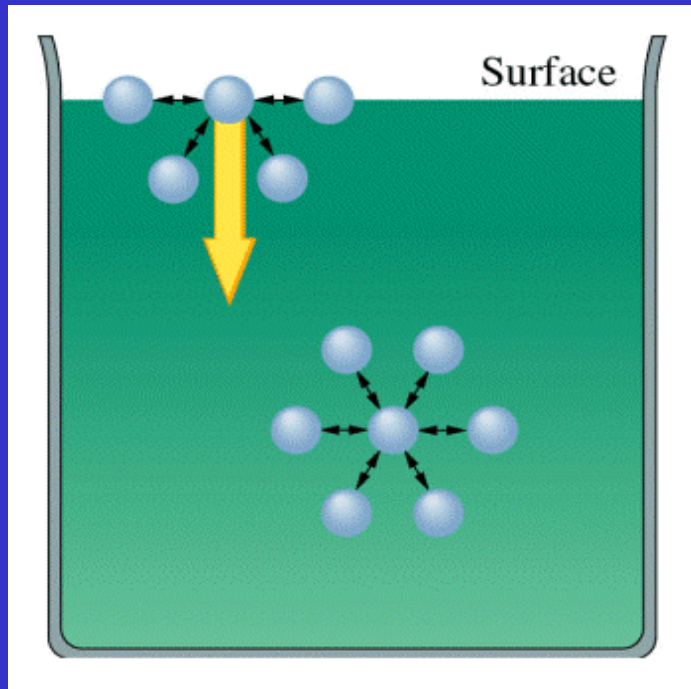
Dva druhy molekul v kapalinách:

1. Molekuly sousedící s vakancí (dírou) – podobné (g)
2. Molekuly obklopené jinými molekulami – podobné (s)

Struktura kapalin je mezi pravidelnou strukturou pevných látek a neuspořádaným pohybem plynů

E_{kin} molekul kapalin je příliš vysoká, aby se udržely v pevných mřížkových pozicích, ale příliš nízká na to, aby se uvolnily z vdW přitažlivých sil a opustily nádobu

Povrchové napětí



γ = povrchové napětí

Molekuly na **povrchu** kapaliny interagují jen s jinými molekulami **uvnitř** kapaliny - nerovnoměrné rozložení sil

Síla v povrchu kapaliny, která se snaží udržet plochu povrchu co nejmenší - kulový tvar

Povrchové napětí = Energie na vytvoření 1 m² nového povrchu
[N m⁻¹ = J m⁻²]

Povrchové napětí

Povrchové napětí = Energie spotřebovaná na tvorbu nového povrchu

- vytrhnout molekuly z míst uvnitř kapaliny (pevně vázané) a přenést na povrch (hůře vázané)

Volná povrchová energie E

$$E = \gamma S$$

γ = povrchové napětí [N m⁻¹ = J m⁻²]

S = plocha povrchu

$$F = \gamma l$$

$$[\text{N m}^{-1} = \text{J m}^{-2}]$$

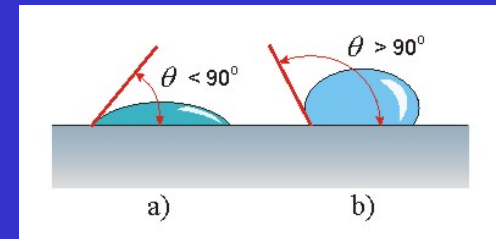
$$\gamma = \frac{dE}{dS}$$



Povrchové napětí

Vodoměrka
Desinfekce
Tenzidy - mýdla

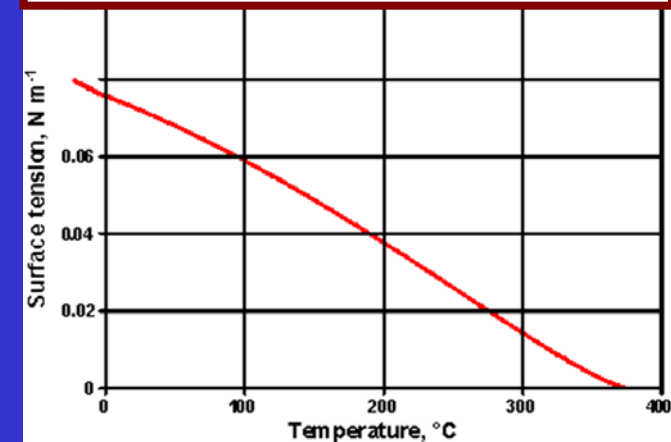
Smáčecí úhel



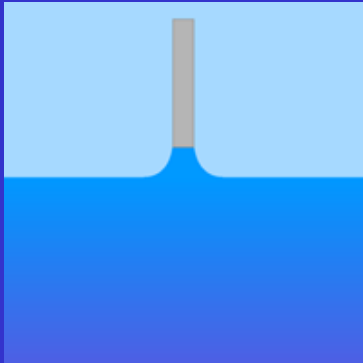
Rozhraní ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$) γ , Povrchové napětí [mJ m^{-2}]

| | |
|---|-------|
| Voda / Vzduch | 72,75 |
| Hg / Vzduch | 472 |
| Benzen / Vzduch | 28,88 |
| Voda / Vzduch ($100\text{ }^\circ\text{C}$) | 58,0 |

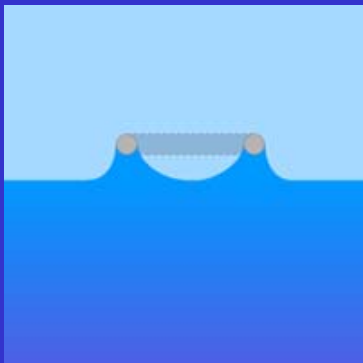
Povrchové napětí klesá s rostoucí teplotou



Měření povrchového napětí

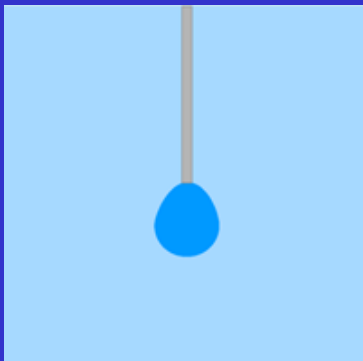


Tensiometr
Destička - Wilhelmy



Tensiometr
Kroužek – DeNouy

$$2 \pi D \gamma = F$$



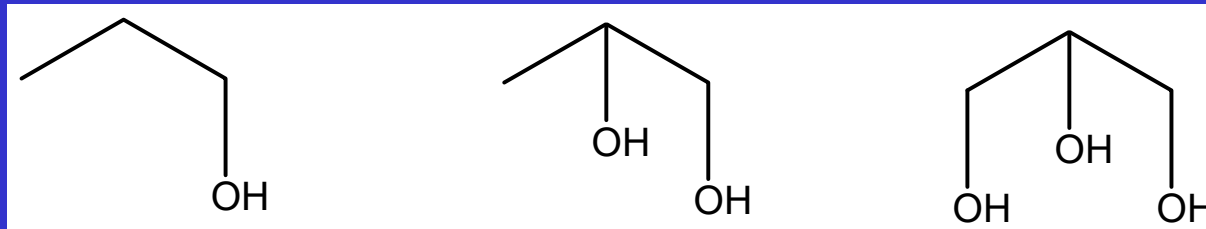
Visící kapka

$$\gamma = \frac{dE}{dS}$$

Viskozita

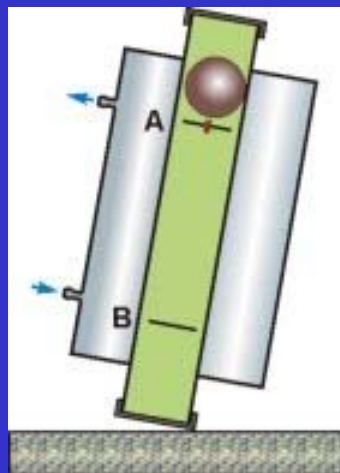
Vnitřní tření, odpor kapaliny k toku

Roste s rostoucími mezimolekulovými silami:



Roste s délkou řetězce, proplétání

Klesá s rostoucí teplotou $\eta = A \exp (E / RT)$



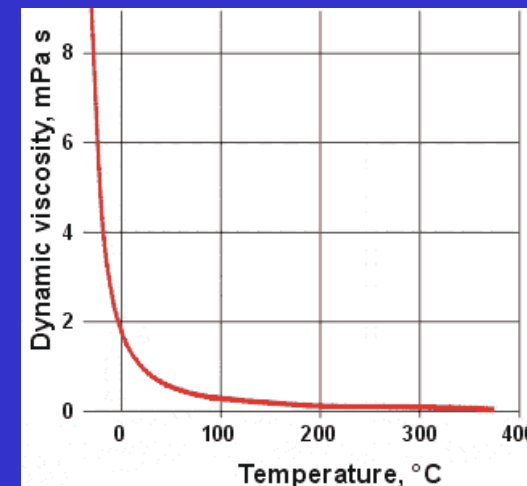
Stokesova rovnice

$$F = 6 \pi \eta r v$$

η = viskozita [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]

r = poloměr kuličky

v = rychlost pohybu



Vypařování kapalin a kondenzace par

Molekuly u povrchu kapaliny, které mají dostatečnou E_{kin} a správný směr pohybu, mohou překonat vdW síly, povrchové napětí a opustit kapalinu do plynné fáze (i pod teplotou varu)

Odpařování kapaliny = Odcházejí **energeticky bohaté molekuly** – kapalina se ochlazuje

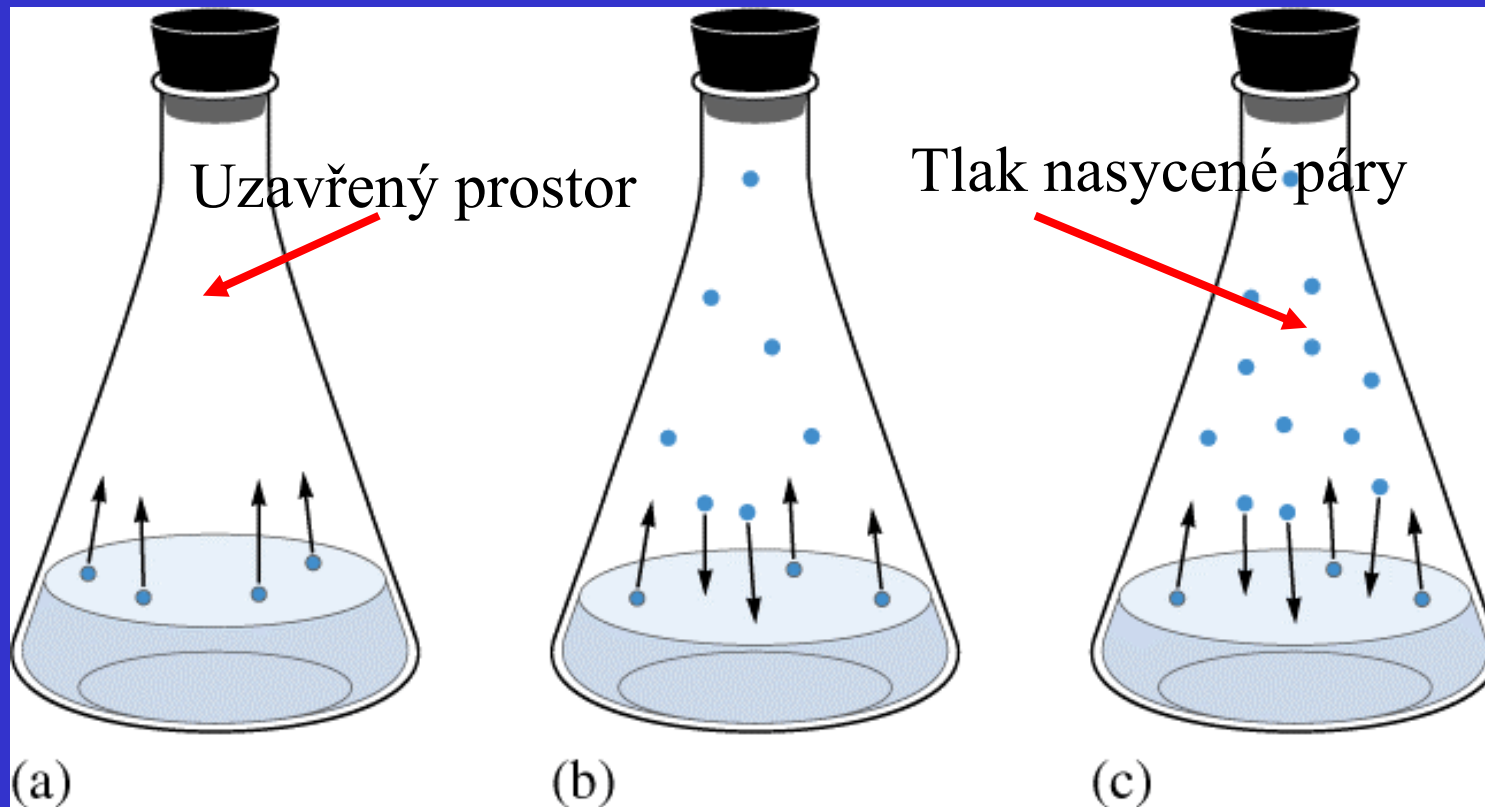
Kondenzace = srážka molekuly (g) s povrchem (l), **ztráta části E_{kin}** , molekula zachycena vdW silami do (l)

Výparné a kondenzační teplo

$\Delta H_{\text{výparné}} > 0$ **endo**

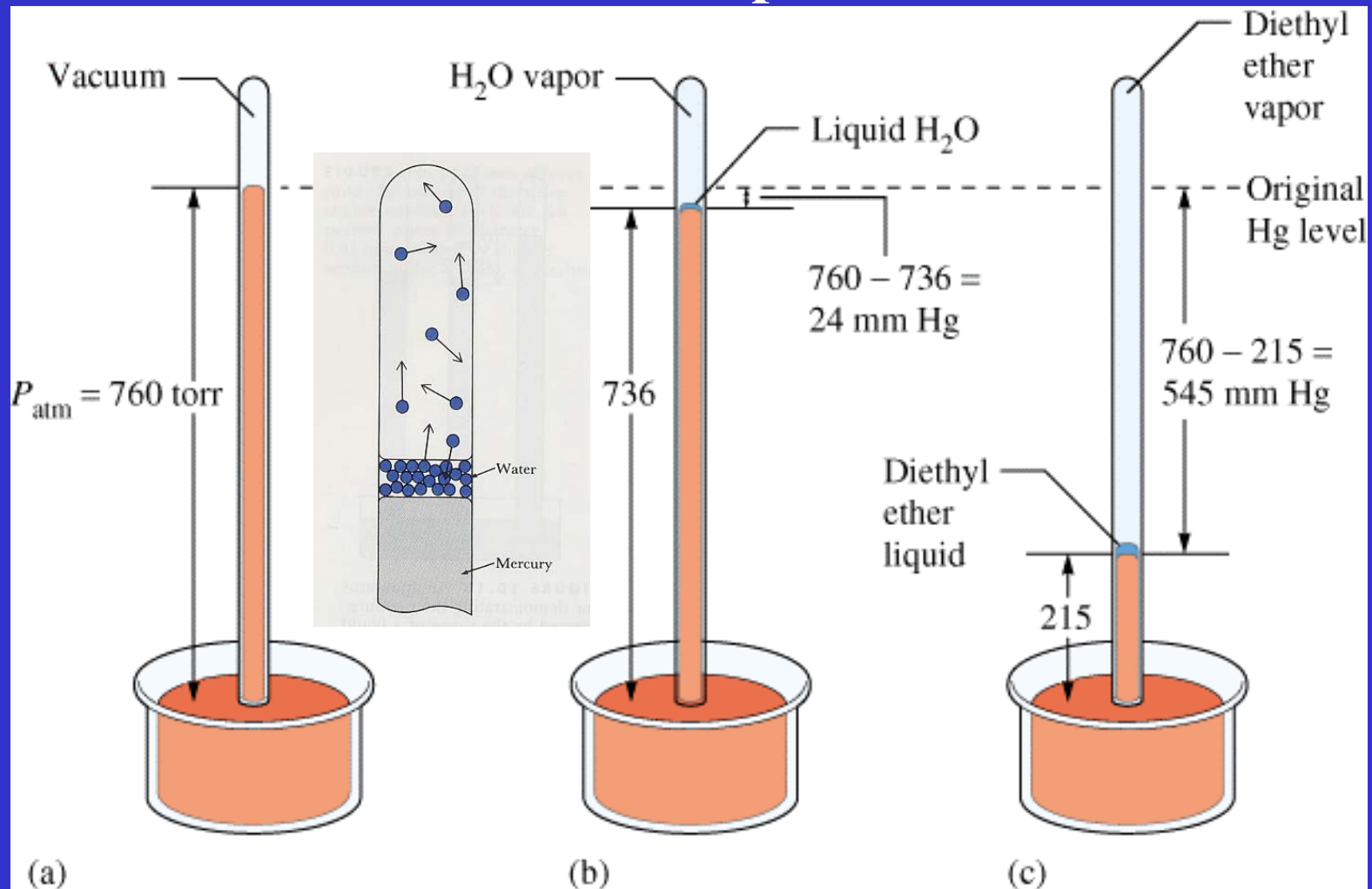
$\Delta H_{\text{kondenzační}} < 0$ **exo**

Tenze par = tlak nasycené páry



Dynamická rovnováha

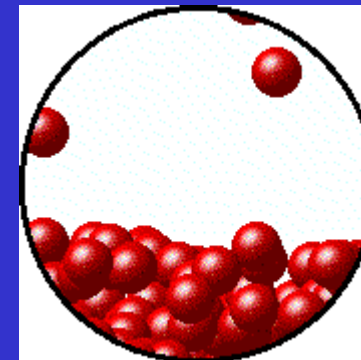
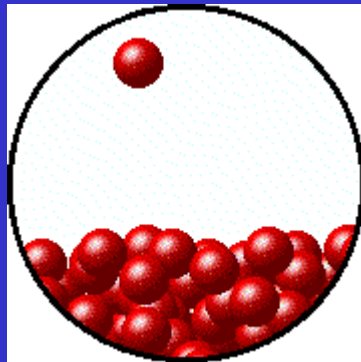
Tenze par



$$760 \text{ torr} = 101,325 \text{ kPa}$$

Tenze par = tlak nasycené páry

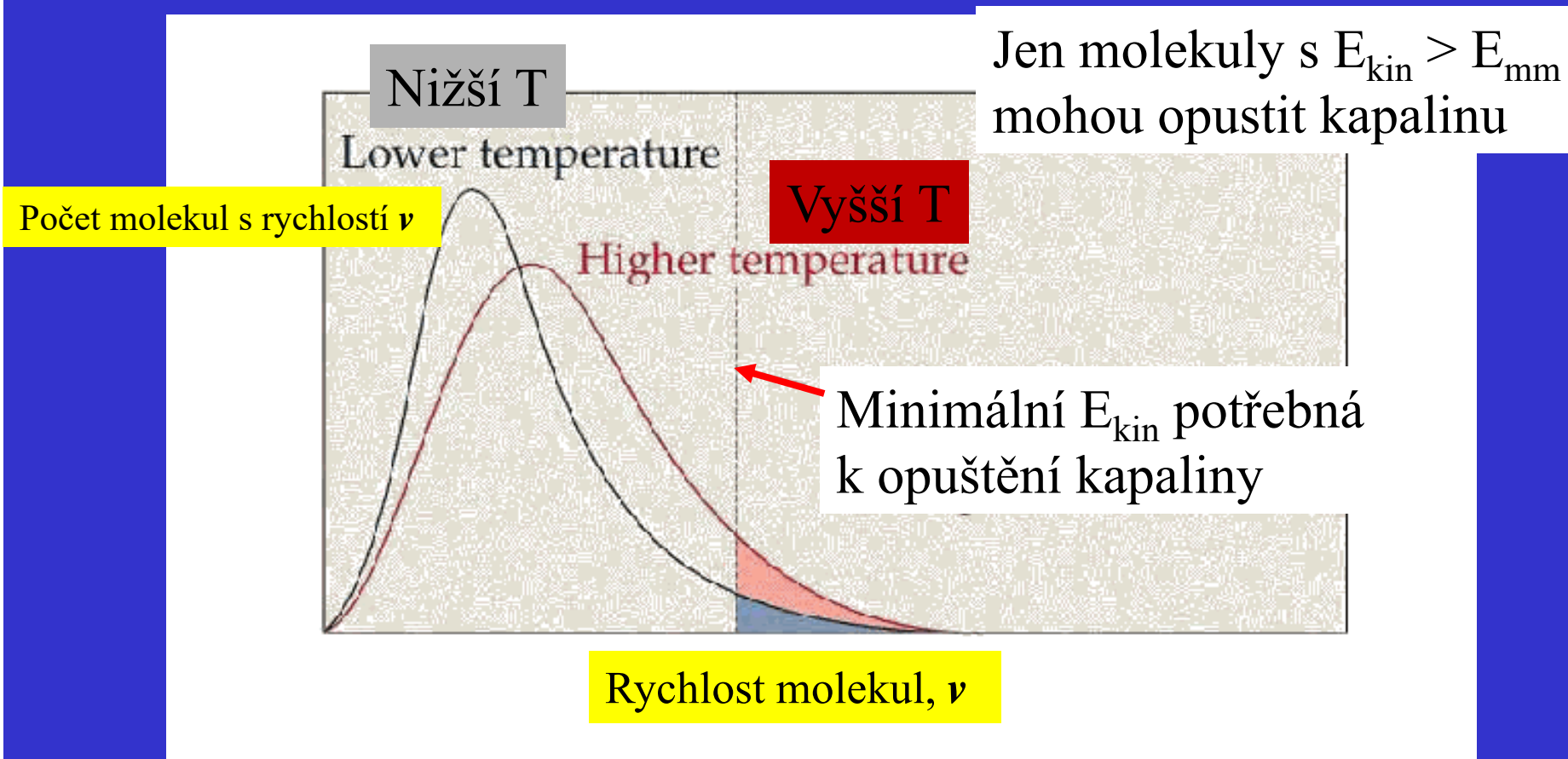
Tenze par roste s teplotou (760 torr = 101,325 kPa)



| Teplota | 20 °C | 25 °C | 50 °C |
|--------------|-------|-------|-------|
| Látka | | | |
| Voda | 17,5 | 23,8 | 92,5 |
| Diethylether | 377 | 470 | 1325 |

[torr]

Tenze par z hlediska kinetické teorie

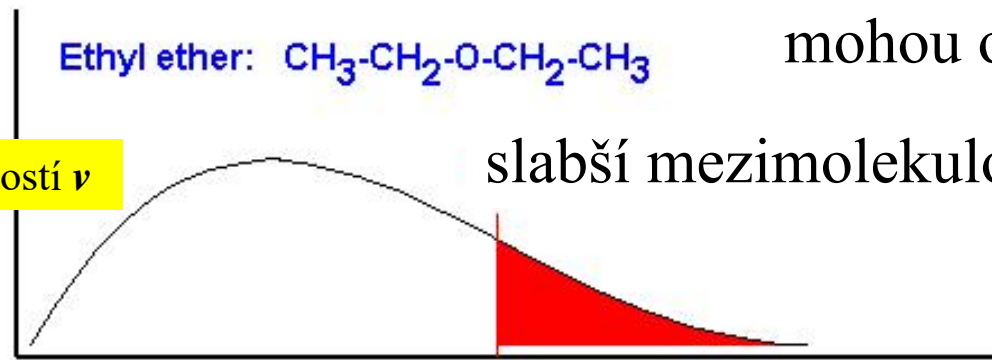


Tenze par roste s teplotou

Tenze par z hlediska kinetické teorie

Jen molekuly s $E_{\text{kin}} > E_{\text{mm}}$
mohou opustit kapalinu

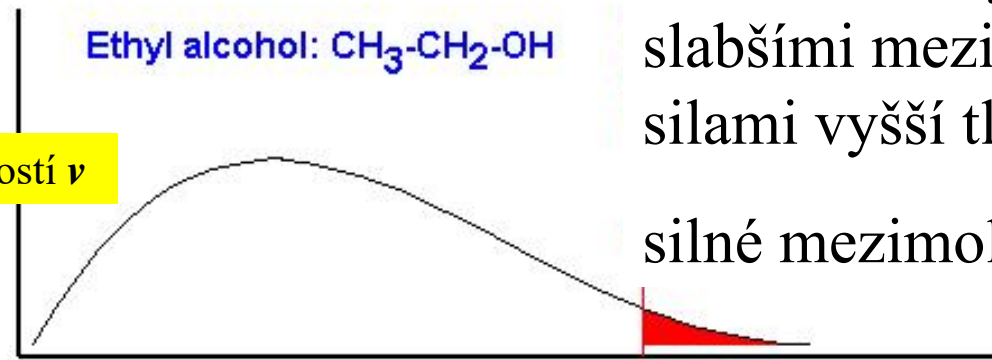
Počet molekul s rychlostí v



Rychlost molekul, v

Za dané T mají látky se
slabšími mezimolekulovými
silami vyšší tlak par

Počet molekul s rychlostí v



Rychlost molekul, v

Var a sublimace

Bod varu = teplota, při které se vyrovná tenze par s vnějším tlakem

Normální bod varu = teplota, při které se vyrovná tenze par s vnějším tlakem 101,325 kPa

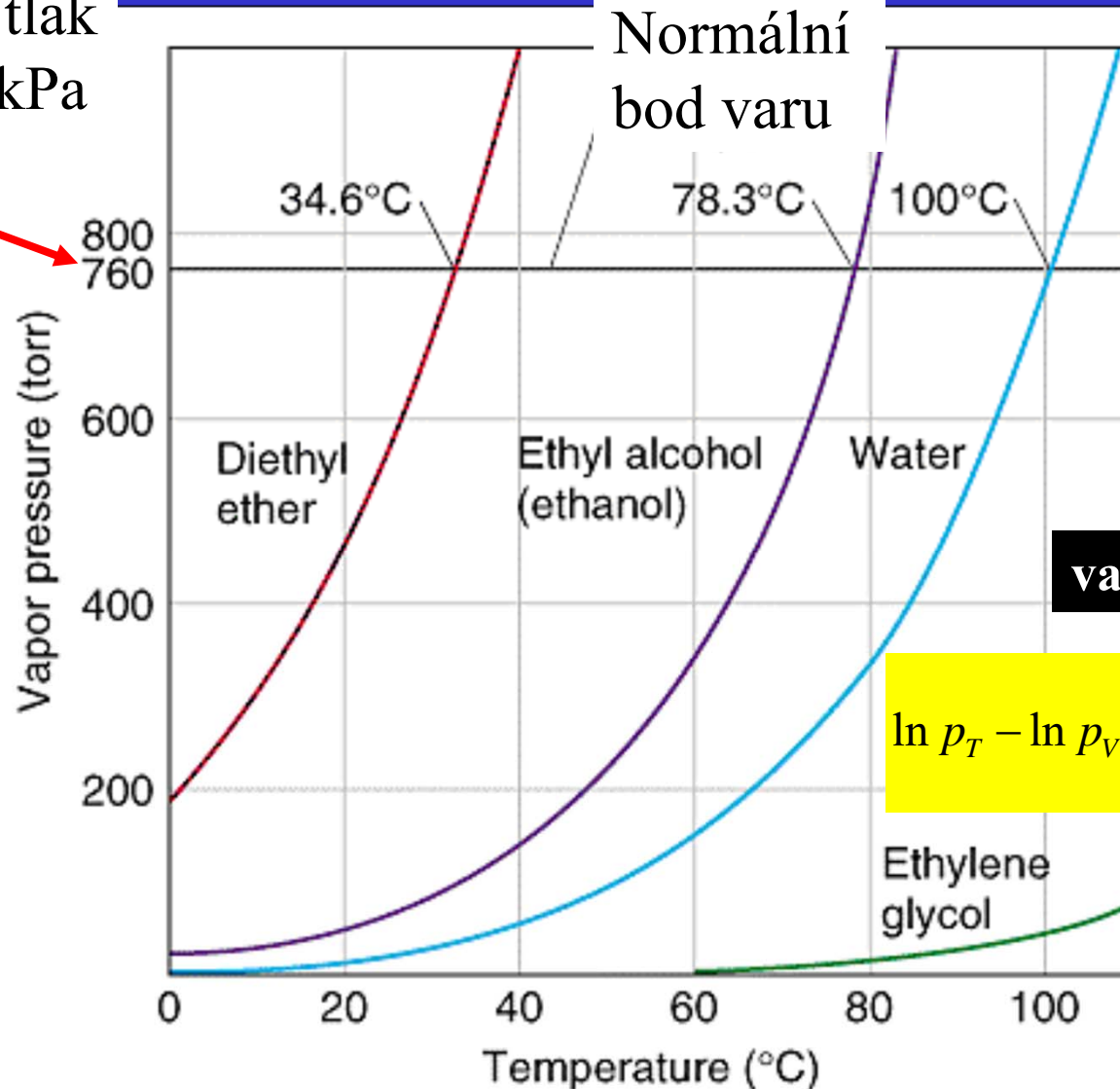
Bod sublimační = teplota, při které se vyrovná tenze par pevné látky s vnějším tlakem

Normální bod sublimační = teplota, při které se vyrovná tenze par pevné látky s vnějším tlakem 101,325 kPa

Var a sublimaci lze vyvolat zahříváním nebo snížením tlaku

Tlak nasycených par

Normální tlak
101,325 kPa
1 atm



$$K = p_A$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

van't Hoffova rovnice

$$\ln p_T - \ln p_V = \frac{\Delta H_{\text{výp}}^0}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{var}}} - \frac{1}{T} \right)$$

Změna tenze par vody s teplotou



$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

van't Hoffova rovnice

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{p_T}{p_{\text{var}}} = \ln p_T = \frac{\Delta H^0_{\text{výp}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{var}}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$P_{\text{var}} = 1 \text{ atm}$$

Clausius-Clapeyronova rovnice

Jaká je tenze vodní páry při 50 °C = 323 K

$$\ln P_T = \frac{40.66 \text{ Jmol}^{-1}}{8.315 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{323 \text{ K}} \right) = -2.03$$

$$P_{323} = e^{-2.03} = 0.131 \text{ atm}$$

Experimentální hodnota = 0,122 atm

Clausius-Clapeyronova rovnice

Clapeyronova rovnice pro fázovou přeměnu


$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

Pro l-g rovnováhu:

- 1) $V_m(g) \gg V_m(l)$, pak $\Delta V_m = V_m(g)$
- 2) $V_m(g)$ ze stavové rovnice ideálního plynu

Diferenciální Clausius-Clapeyronova rovnice

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$

$$V_m(g) = \frac{RT}{p}$$


Integrovaná Clausius-Clapeyronova rovnice

$$\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Antoineova rovnice

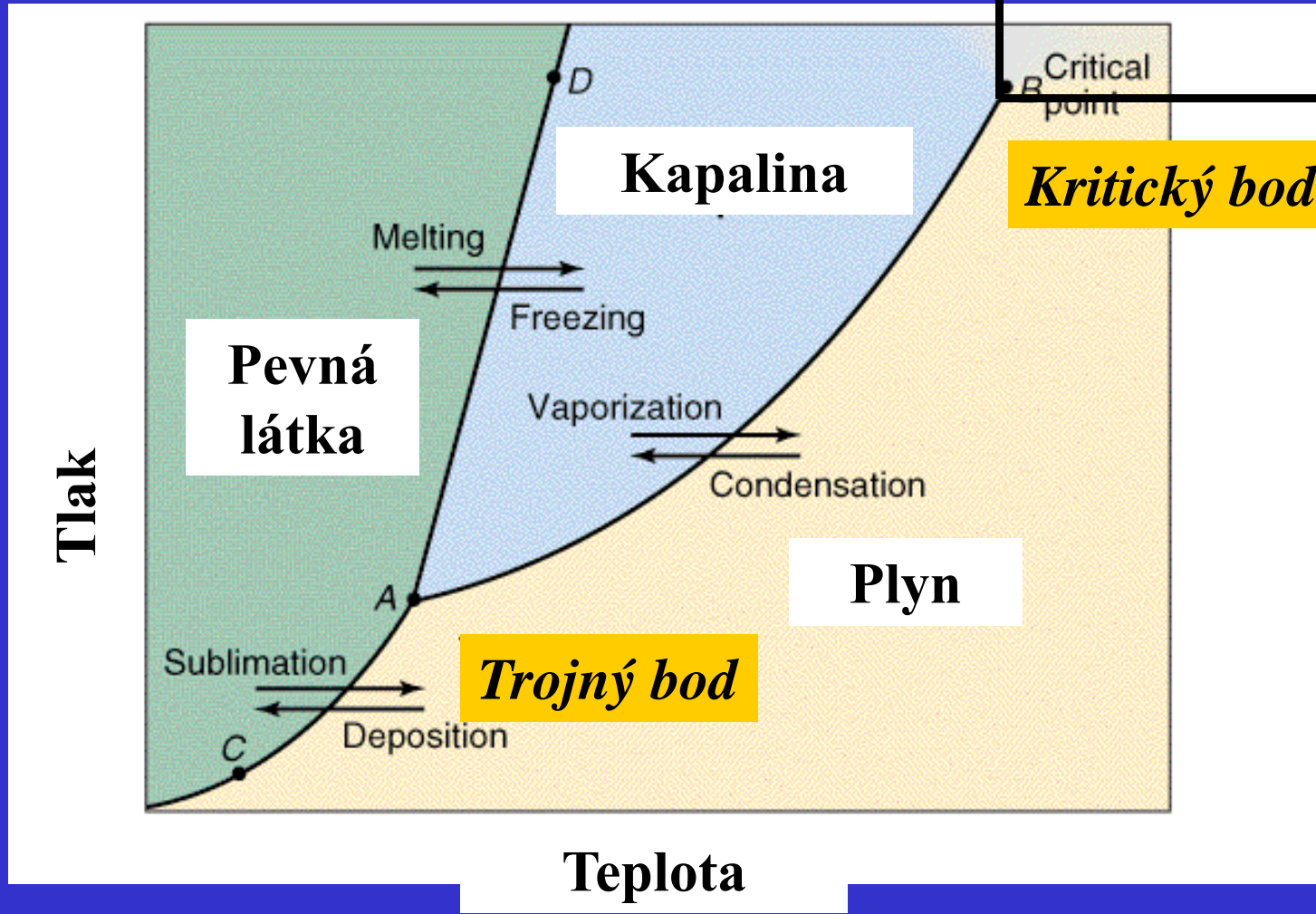
$$\log p_T = A - \frac{B}{C + T}$$

p = tezne par (bar)
T = teplota (K)

Voda

| Teplotní interval (K) | A | B | C |
|-----------------------|---------|----------|----------|
| 379 - 573 | 3,55959 | 643,748 | -198,043 |
| 273 - 303 | 5,40221 | 1838,675 | -31,737 |
| 304 - 333 | 5,20389 | 1733,926 | -39,485 |
| 334 - 363 | 5,07680 | 1659,793 | -45,854 |
| 344 - 373 | 5,08354 | 1663,125 | -45,622 |

p-T fázový diagram



p-T fázový diagram

Trojný bod – Teplota a tlak při nichž jsou tři fáze v rovnováze

Přesně daná dvojice hodnot p , T , nelze je měnit bez vymizení některé fáze

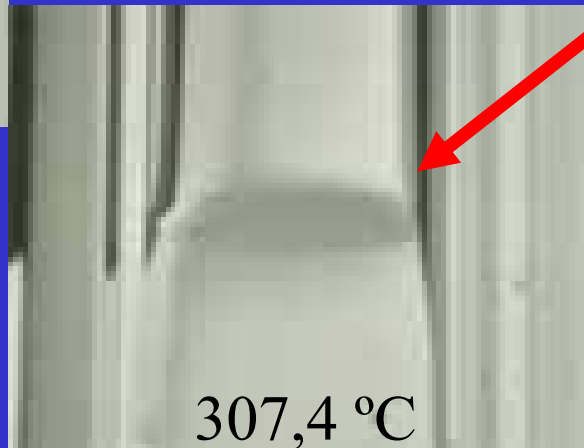
Kritický bod – zakončuje křivku vypařování, nad k. b. jsou kapalná a plynná fáze nerozlišitelné, zmizí meniskus

- Kritická teplota - minimální teplota pro zkapalnění plynu zvýšeným tlakem, plyn, který má teplotu vyšší než je k. t., nelze žádným stlačováním zkapalnit
- Kritický tlak - minimální tlak, který je při k. t. nutný pro zkapalnění plynu

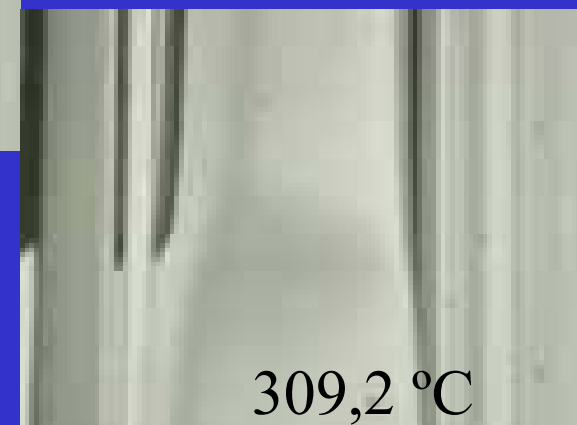
Kritický bod benzenu



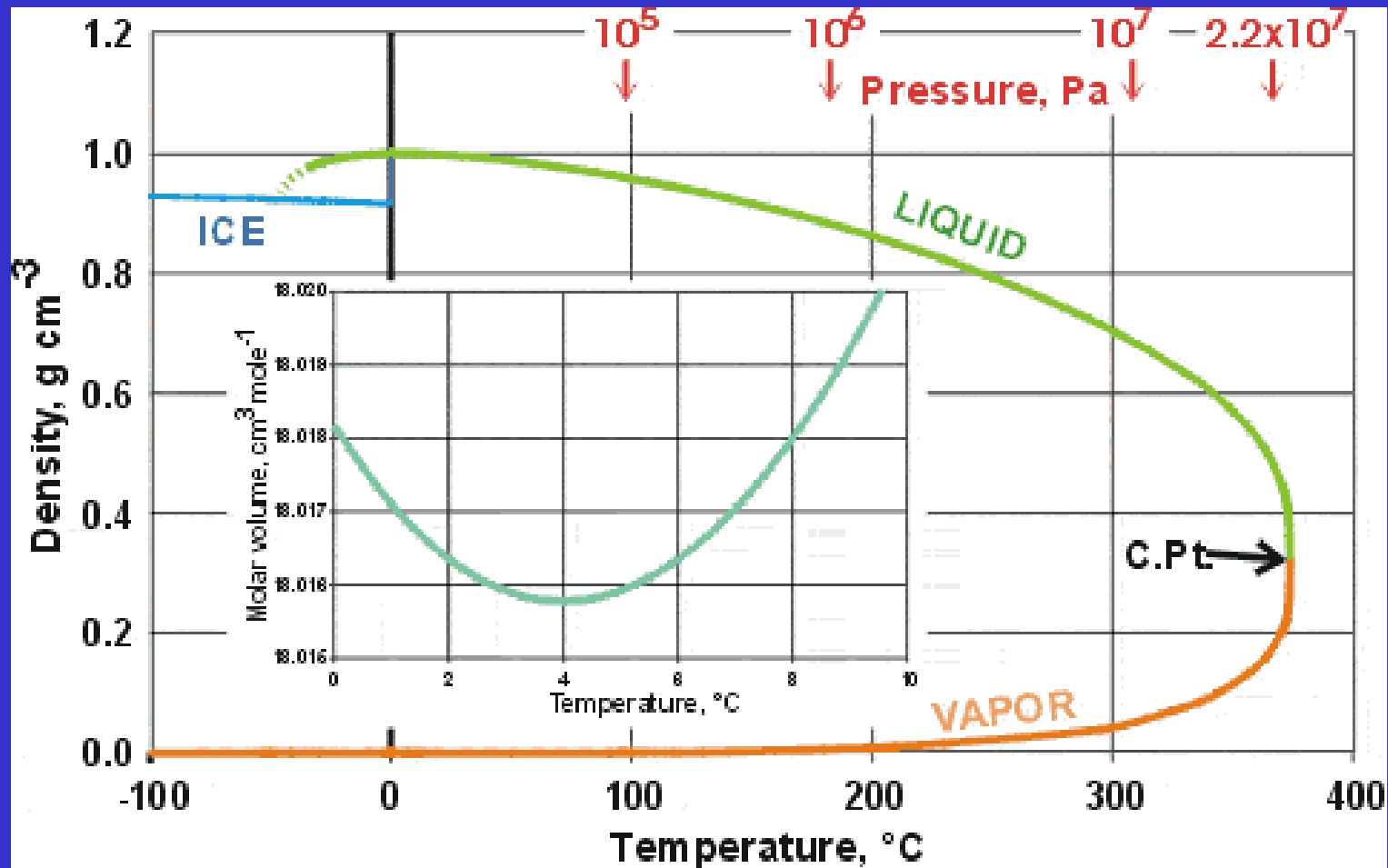
Zmizí fázové rozhraní mezi l a g
(meniskus)



Fluidní fáze



Hustota vody (g, l, s)



Difuze

Probíhá v kapalinách a plynech
v pevných látkách za zvýšené teploty

Samovolné míšení látek, přenos hmoty

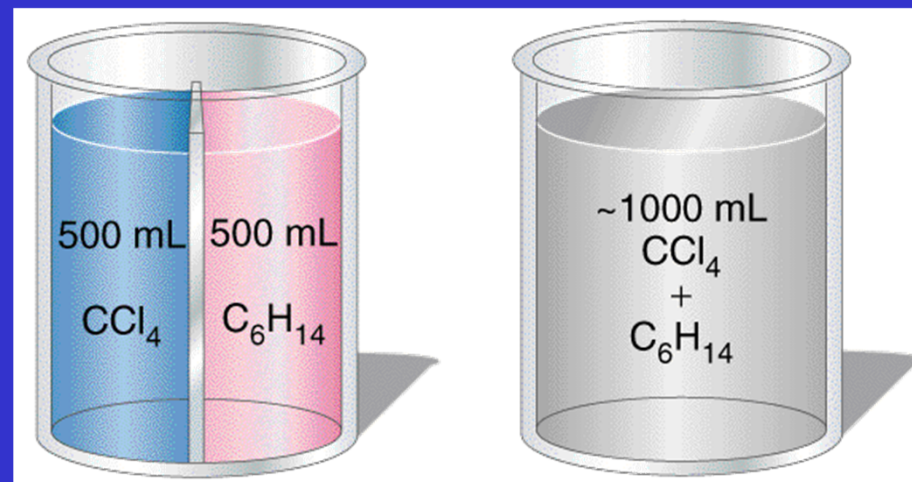
Vyrovnnání koncentrací

Výsledek nahodilého pohybu molekul

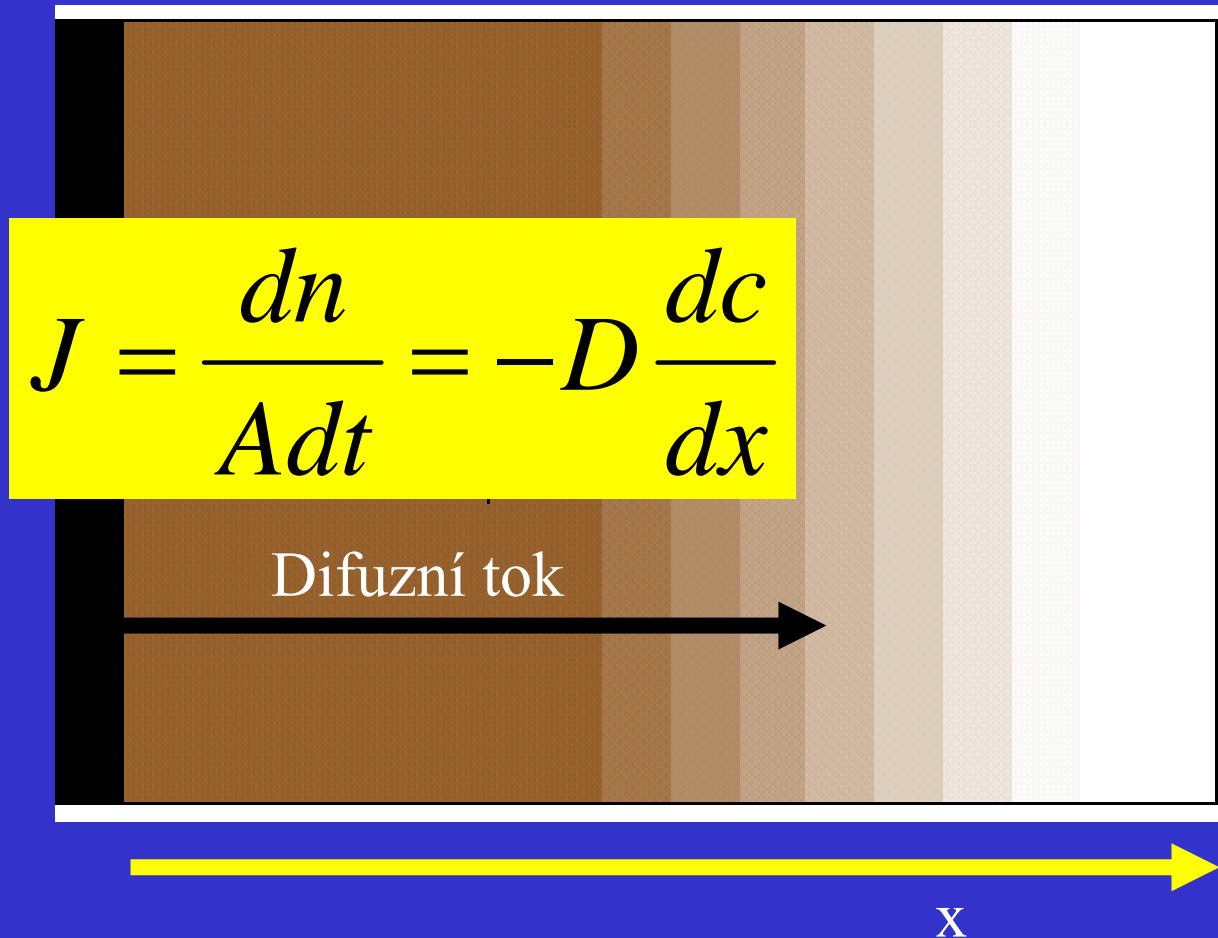
Entropie při míšení roste

1. Fickův zákon
pro difuzní tok J

$$J = \frac{dn}{A dt} = -D \frac{dc}{dx}$$



1. Fickův zákon



J = difuzní tok
[mol s⁻¹ m⁻²]

n = látkové množství
[mol]

D = difuzní koeficient
[m² s⁻¹]

dc/dx = gradient konc.

A = plocha [m²]